



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : G03C 5/56, B41M 3/14, 5/28	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/48016 (43) Date de publication internationale: 18 décembre 1997 (18.12.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01044 (22) Date de dépôt international: 11 juin 1997 (11.06.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/07240 11 juin 1996 (11.06.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): GEMPLUS [FR/FR]; Parc d'Activité de Gémenos, Avenue du Pic de Bertagne, Boîte postale 100, F-13881 Gémenos (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CORNIGLION, Isabelle [FR/FR]; Quartier Raton, 1, rue du Four Neuf, F-13390 Auriol (FR). GELLIS, Armand [FR/FR]; 27, traverse des Cyprès, F-13013 Marseille (FR). GUGUEL-METTI, Robert [FR/FR]; Bâtiment B3, Résidence les Alisiers, Boulevard des Alisiers, F-13009 Marseille (FR). LERICHE, Christian [FR/FR]; Ancien Chemin de Peynier, Les Vauds Ouest, F-13530 Trets (FR). MORGAVI, Paul [FR/FR]; 16, lotissement Fardeloup, F-13600 La Ciotat (FR). SAMAT, André [FR/FR]; 72, chemin de la Grave, F-13013 Marseille (FR).	(74) Mandataire: NONNENMACHER, Bernard; Gemplus S.C.A., Z.I. Athélia III, Voie Antiope, F-13705 La Ciotat Cedex (FR). (81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, HU, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRINTING ON A PORTABLE DATA MEDIUM, PARTICULARLY A SMART CARD, AND RESULTING PRINTED DATA MEDIUM (54) Titre: PROCEDE D'IMPRESSION D'UNE COUCHE D'UN CORPS DE SUPPORT PORTABLE, NOTAMMENT CARTE A MEMOIRE, ET CORPS DE SUPPORT IMPRIME SELON UN TEL PROCEDE (57) Abstract <p>A method for printing on an exposed polymerised thermoplastic or curable layer of the body of a portable data medium, and a portable data medium, particularly a chip card, comprising a polymerised layer, are disclosed. The method comprises the steps of mixing a polymerisable thermoplastic or curable binder and at least one light-sensitive compound responsive to laser radiation having a predetermined wavelength in such a way that it changes from a first state to a second coloured state, in order to form a mixture; exposing the mixture to the laser radiation having a predetermined wavelength; and polymerising the mixture to form the polymerised layer of the body of the data medium. The method is particularly suitable for printing on smart cards.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un procédé d'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable ainsi qu'un support d'information portable, notamment carte à puce, comportant une couche polymérisée. Le procédé de l'invention se caractérise en ce qu'il comporte des étapes suivantes: de mélange d'un liant polymérisable thermoplastique ou durcissable, et d'au moins un composé photochromique sensible à un rayonnement laser de longueur d'onde donnée de manière à passer d'un premier état à un second état coloré, en vue de former un mélange; d'irradiation du mélange par le rayonnement laser de longueur d'onde donnée; de fixation du second état coloré; et, de polymérisation du mélange de manière à former la couche polymérisée du corps de support. L'invention s'applique, en particulier, à l'impression de cartes à mémoire.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE D'IMPRESSION D'UNE COUCHE D'UN CORPS DE SUPPORT
PORTABLE, NOTAMMENT CARTE A MEMOIRE, ET CORPS DE
SUPPORT IMPRIME SELON UN TEL PROCEDE

L'invention a trait au domaine de l'impression et concerne, plus particulièrement, l'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou thermodurcissable apparente d'un corps de support d'information portable.

5 Le terme impression doit être considéré, dans la présente invention, dans un sens large, comme étant une technique dans laquelle on exerce une action sur un objet de manière à laisser une marque visible sur ledit objet. Le support d'information portable peut être
10 quelconque. Il s'agit toutefois notamment de supports d'information standards au format carte à puce auxquels il sera fait référence dans la description qui suit.

Les cartes à puce et, plus généralement, les cartes à mémoire comportent un corps de carte thermoplastique
15 ou thermodurcissable formé d'une ou plusieurs couches. Deux faces dudit corps sont apparentes. Ces faces montrent un dessin, un logo, une reproduction photographique ainsi que, bien souvent, des informations écrites imprimées en série selon
20 différents procédés connus.

Certains procédés d'impression font intervenir un simple dépôt d'encre classique. D'autres procédés, généralement plus rapides et précis, font intervenir des lasers.

25 Parmi ces derniers, on connaît des procédés dans lesquels on effectue un transfert thermique d'une encre colorée au moyen d'un laser et à partir d'un film de transfert thermorésistant appliqué sur une face du corps de carte polymérisé. Avec différents films ou

différents segments d'un même film comportant des encres de différentes couleurs, on obtient un corps de carte montrant un motif coloré selon le parcours du rayonnement laser sur le ou les films. Toutefois, de tels procédés, dits indirects, exigent l'intermédiaire d'un film à partir duquel vont diffuser les encres et sont donc lents. De plus, étant donné que le diamètre du rayonnement laser appliqué sur le ou les films doit être suffisant de manière à ce que les encres puissent être transférées à la surface et/ou dans le corps de carte et que, par ailleurs, les encres colorées, qui n'étaient pas initialement présentes dans le corps de carte, sont susceptibles de diffuser dans ledit corps, la définition du motif obtenu est médiocre.

Dans d'autres procédés connus, on enlève, grâce à un laser de type YAG réglé de manière à émettre un rayonnement électromagnétique dans l'infra-rouge, une zone déterminée d'une couche supérieure d'un corps de carte multicouches de façon à ce qu'une sous-couche dudit corps, dont la couleur est différente de celle la couche supérieure, apparaisse. Avec plusieurs couches superposées de différentes couleurs, il est possible d'obtenir un corps de carte multicolore dont le motif est défini par un balayage dirigé du rayonnement laser. Cependant, l'ablation de toutes les couches ou sous-couches qui recouvrent une sous-couche pour obtenir une couleur donnée d'une zone déterminée de ladite sous-couche nécessite, en théorie, plusieurs passages du laser, ce qui allonge la durée des procédés. En outre, des produits sont gaspillés et la surface du corps de carte imprimé ne reste pas intacte puisqu'elle montre des différences de relief. De ce fait, il n'est pas toujours possible de placer correctement, sur ledit

corps de carte, un film transparent de protection parfaitement plan.

5 D'autres procédés encore proposent soit une évaporation de zones particulières de la surface du corps de carte, soit un moussage desdites zones. Cette évaporation ou ce moussage sont induits par la chaleur dégagée d'un rayonnement laser. L'évaporation laisse un trou et peut faire apparaître une sous-couche colorée du corps de carte. Le moussage change la nature de la surface du corps de carte qui montre par exemple des différences d'indice de réfraction à l'origine des motifs. Ces procédés sont en général lents et la définition du motif, ainsi que son contraste, sont médiocres. En outre, comme précédemment, la surface du corps de carte ne reste pas intacte.

15 Enfin, des procédés dits de blanchiment proposent une destruction dirigée et sélective de pigments ou autres molécules colorées contenus dans une couche du corps de carte par un laser dont le rayonnement est émis dans le domaine visible. La couleur apparaît de manière négative. Aussi, pour faire apparaître une couleur donnée, deux irradiations laser sont nécessaires. Par exemple, pour faire apparaître du bleu à la surface d'une couche noire d'un corps de carte comportant à la fois des pigments bleus, rouges et jaunes, deux rayonnements lasers détruisent localement l'un, les pigments rouges, l'autre, les pigments jaunes. Si l'on souhaite obtenir du blanc, on irradie la couche noire du corps de carte de trois rayonnements laser de différentes longueurs d'onde. Ces procédés sont lents puisque l'obtention d'une couleur en un point donné nécessite plusieurs irradiations. De plus, le blanc obtenu est imparfait puisque la destruction des pigments ou molécules colorées n'est jamais totale

et, en pratique, on constate que les couleurs obtenues sont pâles.

Considérant l'état de la technique précité, un problème que se propose de résoudre l'invention est de proposer un nouveau procédé d'impression en série d'une
5 couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable, qui soit rapide et qui laisse la surface de ladite couche intacte.

10 La solution revendiquée de l'invention a pour objet un procédé d'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable, caractérisé en ce qu'il comporte des étapes suivantes :

15 - de mélange

d'un liant polymérisable thermoplastique ou durcissable, et

20 d'au moins un composé photochromique sensible à un rayonnement laser de longueur d'onde donnée de manière à passer d'un premier état à un second état coloré,

en vue de former un mélange ;

- d'irradiation du mélange par le rayonnement laser de longueur d'onde donnée ;

25 - de fixation du second état coloré ; et,

- de polymérisation du mélange de manière à former la couche polymérisée du corps de support.

Ainsi, pour obtenir une couleur donnée, on procède de manière positive : on irradie le composé
30 photochromique adéquat avec un unique rayonnement laser de longueur d'onde choisie.

Par ailleurs, l'invention a pour objet un support d'information portable comportant une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable imprimée

apparente d'un corps de support, caractérisé en ce que ladite couche polymérisée comporte :

- un liant polymérisé thermoplastique ou durcissable ; et

- 5 - au moins un composé photochromique fixé dans un second état coloré obtenu à partir d'un premier état par irradiation par un rayonnement laser de longueur d'onde donnée.

La description qui va suivre permettra de mieux
10 comprendre la manière dont l'invention peut être mise en pratique. Elle est rédigée au regard d'un exemple non limitatif de réalisation relatif à un support à mémoire au format carte du type carte à puce. Toutefois, il est bien entendu que l'invention
15 s'applique à tout support d'information, quel qu'il soit, dans la mesure où ledit support comporte une couche apparente polymérisée thermoplastique ou durcissable.

Les cartes à puce comportent principalement un
20 micromodule inclus dans un corps de carte.

Le micromodule se compose d'une puce à circuits intégrés connectée à des plots métalliques formant des métallisations affleurantes à la surface du corps de carte et/ou à une antenne noyée dans ledit corps. Selon
25 que le micromodule est connecté à une antenne ou à des plots, la carte à puce est dite, respectivement, à fonctionnement sans contact ou à fonctionnement avec contacts. Dans le cas où la carte dispose des deux modalités de fonctionnement, elle est dite hybride.

30 Le corps de carte est un parallélépipède rectangle de faible épaisseur dont les dimensions, telles que définies notamment par la norme 7810, sont de l'ordre de 85 mm de longueur, 54 mm de largeur et de 0,76 mm d'épaisseur. Le corps de carte montre de ce fait six

faces dont deux grandes faces parallèles et planes. Il se compose d'une ou de plusieurs couches superposées, une couche dudit corps apparaissant à chacune des grandes faces. Ces couches apparentes sont imprimées et
5 montrent un motif quelconque coloré ou non. Elles sont éventuellement recouvertes d'un film de protection transparent.

Les différentes couches du corps de carte et, en particulier, les couches apparentes dudit corps, sont
10 polymérisées thermoplastiques ou thermo- ou photo-durcissables. Elles comprennent donc un polymère d'un ou plusieurs monomères. Des polymères sont par exemple : l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le polycarbonate (PC), le polyéthylène téréphtalate (PET),
15 le polychlorure de vinyle (PVC), le polyméthylméthacrylate (PMMA), ou tout autre dérivé polymérique du système acrylique ou méthacrylique.

La ou les couches du corps de carte sont de couleur blanche ou blanchâtre. Cette couleur peut être
20 améliorée par l'ajout, dans la composition du corps de carte, d'une charge minérale, par exemple, du carbonate de calcium ou du dioxyde de titane. A noter que la couleur blanche n'est pas limitative et que certains corps de carte sont, avant impression, colorés voire
25 même transparents dans le cas d'un corps de carte en PMMA par exemple.

Le procédé d'impression de l'invention comporte différentes étapes.

Une première étape est relative à un mélange en
30 phase liquide d'au moins un liant polymérisable, d'au moins un composé photochromique et, avantageusement d'au moins un réactif. Le mélange obtenu est liquide, plus ou moins visqueux.

Le liant polymérisable est un liant destiné à former la structure polymérisée ou réseau polymérique de la ou des couches apparentes du corps de carte et des autres couches dudit corps. Il comporte un ou plusieurs monomères ou oligomères, un ou plusieurs polymères, un réactif de la polymérisation desdits monomères ou oligomères, un réactif destiné à une polymérisation voire à une post-polymérisation des polymères, ainsi que divers autres composés ou additifs, par exemple une charge minérale destinée au blanchiment de la carte et un solvant.

Les composés photochromiques sont des composés susceptibles de subir une transformation réversible induite par une radiation électromagnétique entre deux états possédant des spectres d'absorption différents. Un premier état est caractérisé par un premier spectre d'absorption qui comporte au moins une bande d'absorption et un second état est caractérisé par un second spectre d'absorption qui comporte, lui aussi, au moins une bande d'absorption. Dans leur premier état, les composés photochromiques sont normalement incolores et leur spectre d'absorption n'appartient pas au domaine visible, c'est-à-dire au domaine dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 et 780 nm. Toutefois, une bande d'absorption dudit spectre se situe hors du domaine visible, dans le domaine des Ultra-Violets, c'est-à-dire dans le domaine dont les longueurs d'onde sont comprises entre 20 et 400 nm. Préférentiellement, ladite bande se situe dans un domaine allant de 200 à 400 nm. Aussi, un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde se situe dans la bande d'absorption précitée est susceptible de provoquer une transformation du composé photochromique, du premier état vers le second. Cette transformation

peut être unimoléculaire ou bimoléculaire. Le temps de passage du premier état au second est très court, inférieur à une valeur de l'ordre de 20 ns., dans un exemple de 40 à 50 ps. pour des spironaphtooxazines.

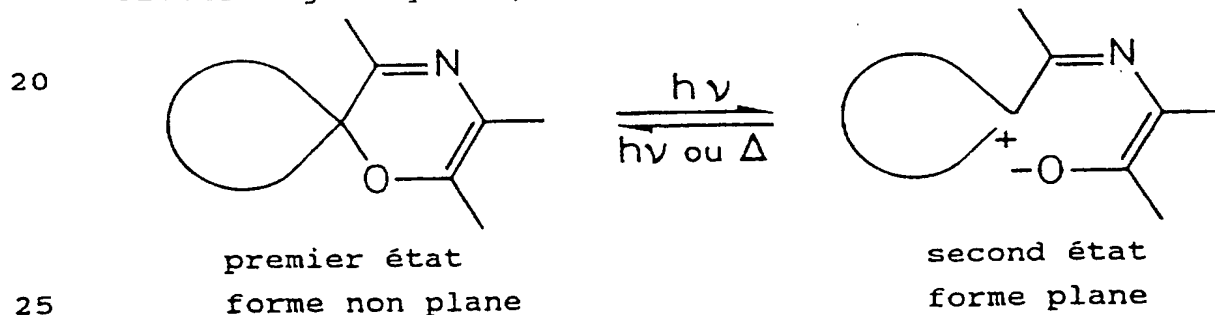
5 Sous leur second état, les composés photochromiques absorbent une partie de la lumière qu'ils reçoivent, puisque leur spectre d'absorption comporte, dans ce second état, des bandes situées dans le domaine visible. Lesdits composés photochromiques apparaissent
10 donc colorés. La transformation est réversible et, étant donné que le second état est métastable, un composé photochromique dans son second état est susceptible de se transformer dans son premier état plus stable. Selon la manière dont s'effectue la
15 transformation des composés photochromiques du second état vers le premier état, lesdits composés sont soit photoréversibles, soit thermoréversibles, soit photothermoréversibles, soit multiphotochromes ou soit électrochimiques.

20 Les composés photochromiques de l'invention peuvent être simplement dissous dans le solvant du mélange ou avantageusement contenus dans des micro-particules ou micro-capsules qui se dissolvent dans ledit solvant, libérant ainsi lesdits composés dans le mélange. Ils
25 sont solubles dans le liant polymérisable. A cet effet, des chaînes, par exemple hydrophiles, peuvent avantageusement être greffées sur lesdits composés.

En pratique, le mélange de l'invention comporte trois composés photochromiques incolores différents :
30 un premier, un second et un troisième composés. Le premier composé apparaît, dans son second état, jaune ou vert, le second composé apparaît, dans son second état, rouge magenta et le troisième composé apparaît, dans son second état, bleu cyan. On choisit ces

composés de manière à ce que, dans le mélange, la bande d'absorption du premier composé dans son premier état se distingue suffisamment de la bande d'absorption du second composé dans son premier état, lesdites bandes se distinguant en outre suffisamment de la bande d'absorption du troisième composé dans son premier état. Aussi, dans le mélange, il est possible d'irradier sélectivement un des composés dans sa bande d'absorption pour provoquer sa transformation, sans que la transformation des autres composés se produise.

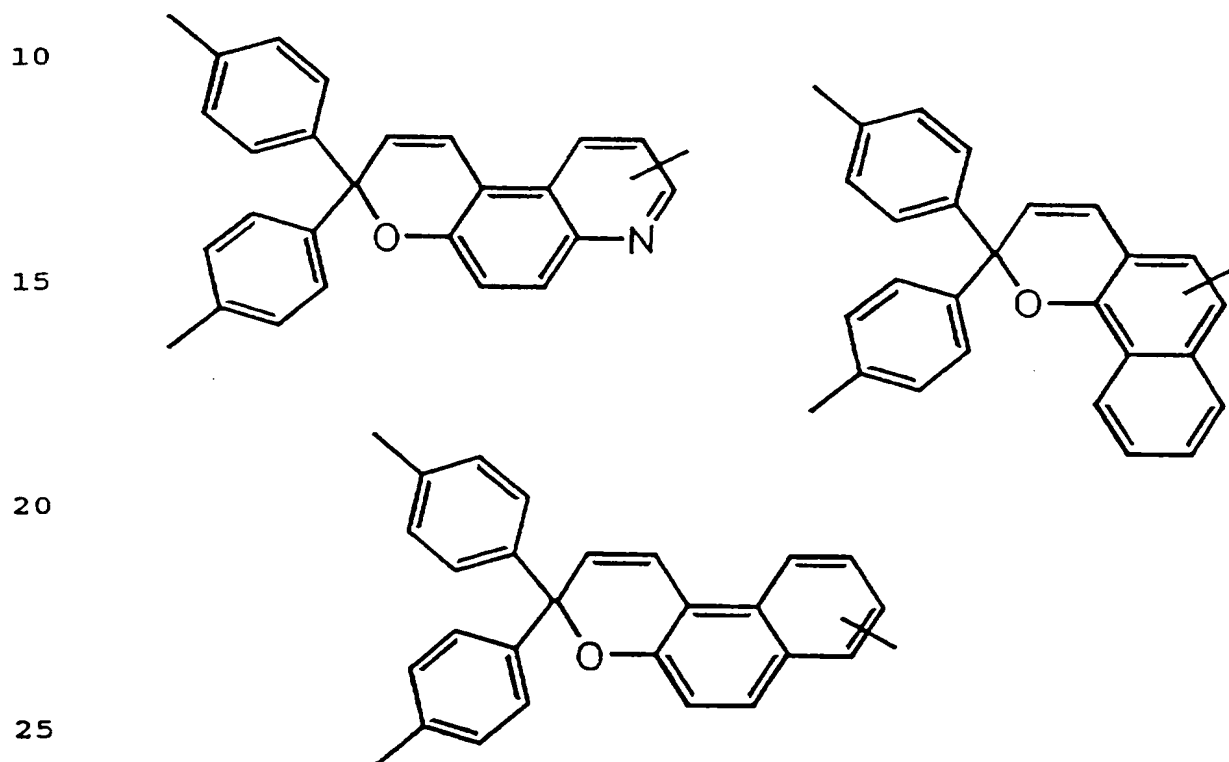
Des composés photochromiques, qui peuvent avantageusement être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, sont des composés spiranniques bi ou polycycliques possédant un atome de carbone commun à deux cycles : l'atome spirannique. Parmi ces composés, les spirooxazines et les spiropyranes et composés dérivés réagissent, sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique $h\nu$, selon la réaction suivante :



Dans leur premier état, les cycles de l'atome spirannique des spirooxazines et spiropyranes se répartissent dans l'espace de manière orthogonale et apparaissent incolores. Cependant, dans leur second état, ces cycles forment un plan et apparaissent colorés. De plus, ces composés ont la propriété de pouvoir être mélangés dans un milieu polymérique tout en conservant, dans un tel milieu, leur propriétés photochromiques. Bien entendu, en fonction de la

nature, par exemple la polarité ou la viscosité du mélange, lesdites propriétés peuvent être modifiées, et, notamment, on peut observer, sur la forme colorée du second état, des effets hypsochromes ou bathochromes qui peuvent aller jusqu'à 80nm..

Bien entendu, d'autres composés photochromiques peuvent être utilisés. Il s'agit, par exemple, des chromènes dont les formules générales sont du type :



Le ou les réactifs sont destinés à fixer le second état coloré et l'état coloré uniquement du ou des composés photochromiques présents dans le mélange et uniquement ce second état coloré. Il s'agit, dans un exemple, de sels de métaux divalents tels que Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} généralement associés à un contre ion minéral du type NO_3^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , mais aussi à un contre ion

organique tel que les anions 1-hydroxy-2-naphtoate, 2-hydroxybenzoate, 2-hydroxycarbazole-1-carboxylate, ou encore de complexes organo-métalliques tels que [Ni, acétylacétone, N,N,N',N'-

- 5 tétraméthyléthylènediamine]ClO₄,
[Ni.acétylacétone.N,N,N',N'-
tétraméthyléthylènediamine]BPh₄,
[Ni.benzoylacétone.N,N,N',N'-
10 tétraméthyléthylènediamine]ClO₄.

- Le mélange comportera toutefois avantageusement d'autres composés.

- Il s'agit notamment d'additifs, par exemple des solvants, permettant de séparer les spectres, les bandes d'absorption des composés photochromiques
15 présents dans le mélange de manière à ce qu'un rayonnement laser agisse sur un composé photochromique donné et uniquement sur ce composé photochromique sans possibilité d'interférence.

- Il s'agit en outre de différents additifs, tels que
20 des stabilisants anti-UV destinés à protéger le support du vieillissement.

- Le mélange obtenu, comportant les composés photochromiques est alors, selon l'invention, répandu sur un support de fabrication de la couche à imprimer
25 du corps de carte. Ce support est constitué, dans un exemple, d'un fond et de côtés latéraux formant un cadre. Cette cavité peut contenir une ou plusieurs couches ou sous-couches polymérisées ou pré-polymérisées du corps de carte ainsi que,
30 éventuellement, un micromodule inséré dans lesdites couches ou sous-couches.

On irradie ensuite le mélange répandu sur le support de fabrication de la couche à imprimer par un rayonnement électromagnétique laser dont la longueur

d'onde appartient au domaine des UV et, préférentiellement, au domaine s'étendant de 200 à 400 nm, et correspondant à une bande d'absorption d'un et un seul composé photochromique présent dans le mélange, de
5 manière à ce que ledit composé se transforme dans la forme colorée de son second état. On notera que la puissance des irradiations laser peut être modulée, notamment en fonction de la longueur d'onde, de manière à ce que, par exemple, la réponse photochromique soit
10 elle-même modulée, les couleurs obtenues étant de ce fait nuancées.

Ainsi, lorsque le mélange comporte n composés photochromiques différents où n est un nombre entier, il peut être irradié par n rayonnements laser, chaque
15 rayonnement laser ayant une longueur d'onde donnée susceptible d'induire la transformation d'un et un seul composé photochromique parmi les n composés. Autrement dit, les n composés photochromiques sont sensibles respectivement et uniquement aux n longueurs d'onde des
20 rayonnements laser irradiant le support. Plus particulièrement, dans le cas où le corps de carte comporte trois composés photochromiques incolores dans leur premier état et, respectivement, vert ou jaune, rouge magenta et bleu cyan dans leur second état,
25 l'irradiation s'effectue par trois rayonnements de longueur d'onde différente du domaine des UV, en particulier du domaine précité allant de 200 à 400 nm, un premier rayonnement étant à l'origine de la transformation du premier composé sous sa forme verte
30 ou jaune, un second rayonnement étant à l'origine de la transformation du second composé sous sa forme rouge magenta et un troisième rayonnement étant à l'origine de la transformation du troisième composé sous sa forme bleue cyan. L'impression est alors polychromique.

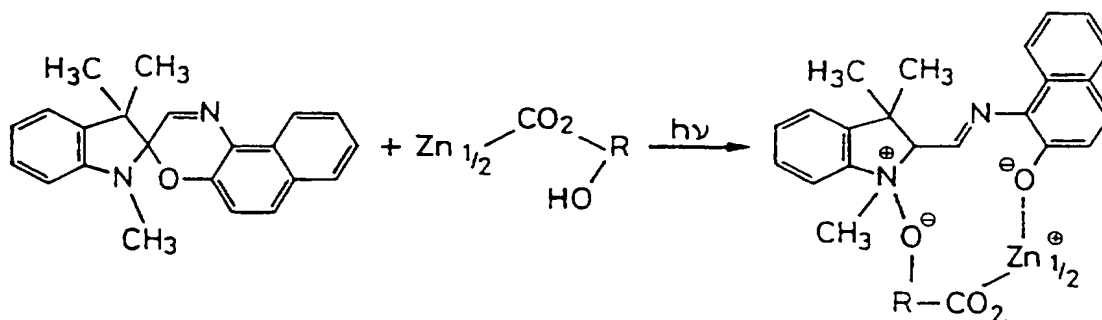
L'irradiation est effectuée par les rayonnements laser, successivement ou simultanément. Elle est dirigée sur des points précis de la surface de la couche à imprimer, selon le motif désiré. A cet effet, l'irradiation est effectuée point par point, par un faisceau laser de diamètre déterminé, ou alors, au travers d'un filtre. S'agissant du déplacement relatif des rayonnements laser par rapport à la couche à imprimer du corps de carte, différents cas sont possibles : soit le support de fabrication de la couche se déplace par rapport aux rayonnements laser qui conservent une position fixe, soit les rayonnements laser se déplacent par rapport audit support fixe, soit le support de fabrication et les rayonnements laser se déplacent en même temps. Ces déplacements sont commandés et coordonnés par un ordinateur muni d'un logiciel adapté.

L'irradiation s'effectue avant ou après une étape de pré-polymérisation ou de polymérisation du mélange répandu et/ou d'évaporation du solvant, dans le cas des thermoplastiques. Aussi, selon les cas, l'irradiation s'effectue sur le mélange répandu dans un état liquide plus ou moins visqueux, ou alors dans un état solide pré-polymérisé, c'est-à-dire partiellement polymérisé, ou polymérisé.

Dans le cas où l'étape de polymérisation et/ou d'évaporation du solvant n'a pas été effectuée avant l'irradiation, elle est effectuée après. Cette polymérisation peut se compléter par une post-polymérisation ou post-réticulation qui aboutit à une fabrication de réseaux réticulés, interpénétrés ou semi-interpénétrés, -à partir d'une combinaison de deux types de réactions successives procédant de mécanismes différents.

Une autre étape du procédé de l'invention est la fixation, de manière irréversible, des composés photochromiques dans leur second état coloré, de manière à ce que le motif d'impression se conserve et ne puisse pas, notamment, changer avec le soleil. Le retour à la forme transparente initiale est ainsi empêché. Cette fixation est réalisée, par exemple, par le réactif de fixation.

Dans un exemple, un spirooxazine, le spironaphtooxazine, est bloqué, dans son second état, par un complexe métallique $Zn_{1/2}CO_2ROH$ de la manière suivante :



Dans une autre étape du procédé de l'invention, on fixe, de manière irréversible, la forme incolore des composés photochromiques qui n'ont pas changé d'état. Cette fixation peut s'effectuer par un réactif. On peut aussi détruire la forme incolore par une élévation de température et sous UV, de longueur d'onde inférieure à 200 nm environ. Par exemple, dans le cas des spirooxazines, des UV très courts, de l'ordre de 100 nm, permettent d'aboutir à une destruction des liaisons. De même que précédemment, la puissance des UV peut être modulée de manière à moduler la fixation de la forme incolore des composés photochromiques.

La fixation définitive ou blocage des formes colorées et non colorées des composés photochromiques

peut être réalisée ou améliorée par la polymérisation ou de la post-polymérisation du mélange, par exemple, sous l'effet d'une insolation UV de faible longueur d'onde. Cette insolation UV peut aussi déclencher le
5 blocage par les réactifs de fixation sans déclencher de post-polymérisation.

Les étapes de fixation et/ou blocage précitées peuvent être réalisées en même temps. Le blocage des formes colorées et non colorées peut par ailleurs être
10 simplement mécanique, par évaporation des solvants.

Ainsi, les motifs imprimés ne montrent pas de dégradation dans le temps ou sous l'effet de la chaleur ou de la lumière.

La post-polymérisation pourra être localisée. Elle
15 déplacera des produits et sera à l'origine d'une différence d'indice de réfraction, le produit apparaissant alors en relief polychromique.

Enfin, on peut procéder au séchage de la carte imprimée avec évaporation de solvants de manière à
20 obtenir un produit fini.

Grâce au procédé de l'invention, il est possible d'imprimer, de manière directe et positive, environ 20.000 couches apparentes ou faces de carte par heure, qui restent intactes après impression. En outre, la
25 définition des motifs imprimés est, en théorie, moléculaire. En pratique, elle est limitée, dans le cas où l'irradiation est effectuée au travers d'un filtre, aux dimensions de la trame dudit filtre et, dans le cas où l'irradiation est effectuée point par point, aux
30 dimensions du faisceau à la surface de la couche irradiée.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable, caractérisé en ce qu'il comporte des étapes suivantes :

- 5 - de mélange
 d'un liant polymérisable thermoplastique ou durcissable, et
 d'au moins un composé photochromique sensible à un rayonnement laser de longueur d'onde donnée de manière
10 à passer d'un premier état à un second état coloré, et
 en vue de former un mélange ;
 - d'irradiation du mélange par le rayonnement laser de longueur d'onde donnée ;
 - de fixation du second état coloré ; et,
15 - de polymérisation du mélange de manière à former la couche polymérisée du corps de support.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de mélange comprend le mélange d'un réactif destiné à fixer le second état coloré du
20 composé photochromique, la fixation du second état coloré étant ainsi induite par le réactif.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier état du composé photochromique est incolore.

25 4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'étape de mélange s'effectue avec n composés photochromiques différents où n est un nombre entier, et en ce que l'étape d'irradiation s'effectue par irradiation laser à n longueurs d'onde
30 différentes, chaque longueur d'onde étant destinée à

faire passer un et un seul composé photochromique d'un premier état à un second état coloré.

5 Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que n est égal à 3 et en ce qu'un premier composé possède un second état coloré vert ou jaune, un second composé possède un second état coloré rouge magenta, et un troisième composé possède un second état coloré bleu cyan.

10 Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'irradiation des n composés photochromiques par les n rayonnements laser s'effectue de manière simultanée.

15 Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'irradiation des n composés photochromiques par les n rayonnement laser s'effectue de manière successive.

20 Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange comporte en outre des additifs permettant de séparer les bandes d'excitation des composés photochromiques présents dans le mélange de manière à ce qu'il n'y ait pas d'interférence.

25 Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'irradiation s'effectue dans le domaine des Ultra-Violets.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de post-polymérisation.

30 Application du procédé selon l'une des revendications précédentes à l'impression de cartes à mémoire, notamment cartes à puce.

12. Support d'information portable, comportant une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable

imprimée apparente d'un corps de support, caractérisé en ce que ladite couche polymérisée comporte :

- un liant polymérisé thermoplastique ou thermodurcissable ; et

- 5 - au moins un composé photochromique fixé dans un second état coloré obtenu à partir d'un premier état par irradiation par un rayonnement laser de longueur d'onde donnée.

- 10 13. Support d'information portable selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il constitue une carte à puce, notamment carte à mémoire.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/01044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G03C5/56 B41M3/14 B41M5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 G03C B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 530 699 A (MATSUSHITA) 10 March 1993 see page 2, line 6 - line 10 see page 17, line 21 - line 24; claims 1,2,5	1-13
A	--- US 3 615 454 A (CESCON ET AL.) 26 October 1971 see column 4, line 22 - line 28 see column 17, line 5 - line 9 see column 21, line 49 - line 56; claims 1,6,7	1-13
A	--- EP 0 327 788 A (SICPA HOLDING) 16 August 1989 see page 3, line 34 - line 35 see page 6, line 4 - line 7; claim 1 --- -/--	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August 1997

Date of mailing of the international search report

22. 09. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Magrizos, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PC1/FR 97/01044

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 279 600 A (COURTAULDS) 24 August 1988 see page 3, line 55 - page 4, line 5 see page 4, line 43 - line 49 see page 5, line 13 - line 19; claim 4 -----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01044

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 530699 A	10-03-93	JP 5062247 A JP 5062189 A DE 69202940 D DE 69202940 T US 5543381 A US 5364829 A	12-03-93 12-03-93 20-07-95 18-01-96 06-08-96 15-11-94
US 3615454 A	26-10-71	NONE	
EP 327788 A	16-08-89	GB 2214191 A,B US 5630869 A DE 3885880 D DE 3885880 T JP 1223181 A	31-08-89 20-05-97 05-01-94 14-04-94 06-09-89
EP 279600 A	24-08-88	AU 604093 B AU 1246488 A EP 0301057 A WO 8806306 A JP 1502303 T US 4992347 A ZA 8800796 A	06-12-90 14-09-88 01-02-89 25-08-88 10-08-89 12-02-91 04-08-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No
PCT/FR 97/01044

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 G03C5/56 B41M3/14 B41M5/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 G03C B41M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 530 699 A (MATSUSHITA) 10 Mars 1993 voir page 2, ligne 6 - ligne 10 voir page 17, ligne 21 - ligne 24; revendications 1,2,5 ---	1-13
A	US 3 615 454 A (CESCON ET AL.) 26 Octobre 1971 voir colonne 4, ligne 22 - ligne 28 voir colonne 17, ligne 5 - ligne 9 voir colonne 21, ligne 49 - ligne 56; revendications 1,6,7 ---	1-13
A	EP 0 327 788 A (SICPA HOLDING) 16 Août 1989 voir page 3, ligne 34 - ligne 35 voir page 6, ligne 4 - ligne 7; revendication 1 --- -/-	1-13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 Août 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22.09.97

Num et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Magrizos, S

S. Magrizos

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deposition Internationale No
PCT/FR 97/01044

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 279 600 A (COURTAULDS) 24 Août 1988 voir page 3, ligne 55 - page 4, ligne 5 voir page 4, ligne 43 - ligne 49 voir page 5, ligne 13 - ligne 19; revendication 4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au ... de familles de brevets

De ... Internationale No

PCT/FR 97/01044

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 530699 A	10-03-93	JP 5062247 A JP 5062189 A DE 69202940 D DE 69202940 T US 5543381 A US 5364829 A	12-03-93 12-03-93 20-07-95 18-01-96 06-08-96 15-11-94
US 3615454 A	26-10-71	AUCUN	
EP 327788 A	16-08-89	GB 2214191 A,B US 5630869 A DE 3885880 D DE 3885880 T JP 1223181 A	31-08-89 20-05-97 05-01-94 14-04-94 06-09-89
EP 279600 A	24-08-88	AU 604093 B AU 1246488 A EP 0301057 A WO 8806306 A JP 1502303 T US 4992347 A ZA 8800796 A	06-12-90 14-09-88 01-02-89 25-08-88 10-08-89 12-02-91 04-08-88